



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 40 219 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 40 219.8
22 Anmeldetag: 10. 11. 94
43 Offenlegungstag: 15. 5. 96

51 Int. Cl.⁸:
C 08 F 220/18
C 08 F 2/02
C 08 F 222/06
// (C08F 220/18,
212:04,212:14,222:06,
212:32)

DE 44 40 219 A 1

71 Anmelder:
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Beck, Jürgen, 64625 Bensheim, DE; Rüppel, Mona,
64739 Höchst, DE; Siol, Werner, Dr., 64297
Darmstadt, DE; Wicker, Michael, Dr., 64342
Seeheim, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten aus Alkylmethacrylat, Vinylaromaten und Maleinsäureanhydrid

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP durch Substanzpolymerisation von Monomergemischen, bestehend aus den Monomereinheiten:
(m1) 50 bis 90 Gew.-% Alkylmethacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,
(m2) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten
(m3) 1 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie gegebenenfalls
(m4) 0 bis 5 Gew.-% Alkylacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,
wobei die Summe der Monomereinheiten (m1), (m2), (m3) und gegebenenfalls (m4) 100 Gew.-% ausmacht, in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsreglern MR, wobei das Maleinsäureanhydrid (m3) vor der Polymerisation im flüssigen Aggregatzustand den anderen Monomeren zugegeben wird. Bevorzugt werden vor der Polymerisation in einer ersten Stufe Mischungen der Monomereinheiten (m1)/(m3) in Gewichtsverhältnissen zwischen 75/1 und 75/25 hergestellt, die in einer zweiten Stufe den übrigen Monomereinheiten (m2) und gegebenenfalls (m4) zugemischt werden. Weiterhin bevorzugt sind Methylmethacrylat als Monomerkomponente (m1) sowie Styrol und/oder α -Methylstyrol als Monomerkomponente (m2).

DE 44 40 219 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten bestehend aus Alkylmethacrylat-, Vinylaromat- und Maleinsäureanhydrid-Monomereinheiten, bei dem in einem der Polymerisation der Monomeren vorgeschalteten Schritt das Maleinsäureanhydrid flüssig in das flüssige Alkylmethacrylat oder in das flüssige Gemisch aus Alkylmethacrylat und Vinylaromat eingemischt wird.

Stand der Technik

Copolymerisate aus Alkylmethacrylat-, Vinylaromat- und Maleinsäureanhydrid-Monomereinheiten und Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt.

So wird in DE-OS 12 31 013 ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten durch Massepolymerisation von 1 bis 50 Gew.-% α -Alkylstyrol und 99 bis 50 Gew.-% Alkylmethacrylat zusammen mit untergeordneten Mengen einer oder mehrerer weiterer polymerisierbarer Verbindungen in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren beschrieben, wobei als weitere polymerisierbare Verbindungen 0,1 bis 20 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und/oder Methacrylsäure, bezogen auf das Gesamtmonomeregemisch, eingesetzt werden. Der Zusatz von Maleinsäureanhydrid bzw. von Methacrylsäure bewirkt eine deutliche Verkürzung der Polymerisationszeiten von Gemischen aus Alkylmethacrylat und α -Alkylstyrol bis zum vollen Monomerumsatz.

US-A 3 336 267 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten bestehend aus 5 bis 95 mol.-% Vinylaromat, 5 bis 40 mol.-% eines α,β -ungesättigten, cyclischen Anhydrids sowie aus 0 bis 90 mol.-% eines C₁- bis C₄-Alkyl(meth)acrylats, wobei eine Mischung aus den oben genannten Monomeren kontinuierlich gemeinsam mit einem inerten Lösungsmittel polymerisiert wird und aus dem Polymerisationsgemisch kontinuierlich Polymerisat entfernt wird.

In EP-A 113 105 wird ein Verfahren zur Herstellung wärmeformbeständiger Formmassen beansprucht, wobei ein Gemisch aus einem Copolymerisat I, bestehend aus Methylmethacrylat, Vinylaromat und Maleinsäureanhydrid, und aus einem Copolymerisat II, bestehend aus Methylmethacrylat und gegebenenfalls anderen copolymerisierbaren Monomeren, erzeugt wird. Die Polymerisatgemische sind farblos und transparent.

EP-A 264590 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse aus einem Monomeregemisch aus Methylmethacrylat, Vinylaromat, Maleinsäureanhydrid sowie gegebenenfalls aus einem niederen Alkylacrylat, bei dem die Polymerisation bis zu einem Umsatz von 50% in An- oder Abwesenheit eines nicht polymerisierbaren organischen Lösungsmittels durchgeführt wird und bei dem die Polymerisation ab einem Umsatz von mindestens 50% im Temperaturbereich von 75 bis 150 Grad C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bis zu einem Umsatz von mindestens 80% fortgesetzt wird und anschließend die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile verdampft werden.

In JP-A 60-147 417 wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochwärmeformbeständigen Methacryl-Formmasse beschrieben, bei dem eine Monomermischung aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und mindestens einem Vinylaromaten in einen Polymerisationsreaktor, der für Lösungs- oder Massepolymerisation geeignet ist, bei einer Temperatur von 100 bis 180

Grad C eingespeist und polymerisiert wird.

Es resultieren Polymerisate aus 35 bis 98 Gew.-% Methylmethacrylat, 1 bis 35 Gew.-% Vinylaromat und 1 bis 40 Gew.-% Maleinsäureanhydrid mit intrinsischen Viskositäten zwischen 35 und 350 ml g⁻¹.

Aufgabe und Lösung

Wie in US-A 3 336 267 herausgestellt wird, sind α,β -ungesättigte cyclische Säureanhydride Feststoffe und in den übrigen Monomeren nur schwer löslich. Dies gilt insbesondere für Maleinsäureanhydrid.

Bei den Verfahren des Standes der Technik versucht man, diesem Problem durch Zugabe von, bezüglich der Polymerisation inerten, Lösungsmitteln vor oder während der Polymerisation beizukommen. Die Auswahl geeigneter Lösungsmittel ist schwierig und muß den Polymerisationsbedingungen genau angepaßt werden. Darüber hinaus muß das Lösungsmittel nach erfolgter Polymerisation abgetrennt, gegebenenfalls destillativ aufbereitet und in den Polymerisationsprozeß zurückgeführt werden.

Als Aufgabe resultiert daher, ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid-haltigen Copolymerisaten mit Alkylmethacrylaten und Vinylaromaten als weitere Monomereinheiten bereitzustellen, bei dem keine Lösungsmittel verwendet werden und bei dem das Maleinsäureanhydrid in den übrigen Monomeren vollständig und schnell gelöst wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Zugabe durch die Zugabe von flüssigem Maleinsäureanhydrid zum Alkylmethacrylat bzw. zum Gemisch aus Alkylmethacrylat und Vinylaromat vor der Polymerisation hervorragend gelöst wird.

Erfindungsgemäß resultiert also ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP durch Substanzpolymerisation von Monomergemischen bestehend aus den Monomereinheiten:

- (m1) 50 bis 90 Gew.-% Alkylmethacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,
- (m2) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten,
- (m3) 1 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie
- gegebenenfalls,
- (m4) 0 bis 5 Gew.-% Alkylacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,

wobei die Summe von (m1), (m2), (m3) und gegebenenfalls (m4) 100 Gew.-% ausmacht, dadurch gekennzeichnet, daß das Maleinsäureanhydrid (m3) im flüssigen Aggregatzustand dem Monomeren (m1) bzw. dem Monomeregemisch aus (m1), (m2) und gegebenenfalls (m4) vor der Polymerisation zugemischt wird.

Vorzugsweise wird das Maleinsäureanhydrid (m3) mit einer Temperatur zwischen 55 und 80 Grad C, besonders bevorzugt unter Inertgasatmosphäre zugemischt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Maleinsäureanhydrid (m3) mit dem Alkylmethacrylat (m1) in Gewichtsverhältnissen von (m1)/(m3) von 75/1 bis 75/25 Gew.-Teilen vorgemischt, gegebenenfalls gelagert und vor der Polymerisation den restlichen Monomeren (m2) und gegebenenfalls (m4) zugemischt.

Besonders bevorzugt wird als Monomerkomponente (m1) Methylmethacrylat in Anteilen von 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch eingesetzt. Weiterhin besonders bevorzugt ist die Mono-

merkomponente (m2) Styrol und/oder α -Methylstyrol.

Vorteilhafterweise werden die Polymerisationshilfsstoffe, wie Polymerisationsinitiator PI und Molekulargewichtsregler MR erst nach der Herstellung des Monomerengemischs zugegeben, in der Regel kurz vor Polymerisationsbeginn.

Durchführung der Erfindung

Die Monomeren (m1), (m2), (m3) und (m4)

Die in 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomeren, eingesetzten Monomeren (m1) sind ausgewählt aus der Gruppe der Alkylmethacrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest, wie beispielsweise Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2,2-Dimethylbutylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, sowie besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Die Monomeren (m2) sind ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten, wie beispielsweise α -Halogenstyrol, p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol, Vinyl-naphthalin, sowie bevorzugt α -Methylstyrol und besonders bevorzugt Styrol. Das monomere Maleinsäureanhydrid (m3) wird mit einer Reinheit von mindestens 95%, bevorzugt von mindestens 99%, eingesetzt. Um das Maleinsäureanhydrid in den flüssigen Aggregatzustand zu überführen, wird es über seinen Schmelzpunkt von 52,85 Grad C erhitzt, bevorzugt auf Temperaturen zwischen 55 und 80 Grad C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80 Grad C. Das flüssige Maleinsäureanhydrid kann unter Inertgasatmosphäre bei den oben angegebenen Temperaturen über mehrere Wochen hinweg gelagert werden.

Die Alkylacrylate (m4) können in Anteilen von bis zu 5 Gew.-% zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Terpolymerisate TP eingebaut werden. Beispiel für Alkylacrylate mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest sind Ethylacrylat, Isopropylacrylat, Propylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, sowie bevorzugt Butylacrylat und besonders bevorzugt Methylacrylat.

Die Monomeren (m1), (m2) und (m4) bzw. deren Gemische sind unter den Mischungsbedingungen flüssig.

Das Polymerisationsverfahren

In der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens wird das Maleinsäureanhydrid (m3) im flüssigen Aggregatzustand dem ebenfalls flüssigen Gemisch aus den übrigen Monomeren zugemischt oder bevorzugt zunächst dem flüssigen Monomeren (m1) zugemischt. Die Monomerengemische werden durch Rühren in beheizbaren Vorratsgefäßen, wie beispielsweise Rührkesseln, hergestellt.

Vorzugsweise wird zunächst das flüssige Maleinsäureanhydrid (m3) mit dem flüssigen Monomeren (m1) in Gewichtsverhältnissen (m1)/(m3) zwischen 75/1 und 75/25 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt zwischen 75/5 und 75/20 Gew.-Teilen, gemischt. Dabei wird bevorzugt das auf 55 bis 80 Grad C temperierte Maleinsäureanhydrid unter Rühren in das flüssige Alkylmethacrylat (m1), das im allgemeinen Temperaturen zwischen 0 und 60 Grad C aufweisen kann, eindosiert. Die resultierenden Monomermischungen sind klar und bei Raumtemperatur über mehrere Monate lagerstabil, ohne daß das Maleinsäureanhydrid auskristallisiert. Als oberer

Grenzwert für die Anteile von (m3) der bei Raumtemperatur lagerstabilen Mischungen (m1)/(m3) kann das Gewichtsverhältnis von 75/30 angesehen werden. Um Lagerstabilität bei tieferen Temperaturen zu gewährleisten, beispielsweise bei 5 Grad C, muß der Gehalt an Maleinsäureanhydrid in den Mischungen (m1)/(m3) auf Mischungsverhältnisse zwischen 75/1 und 75/15 Gew.-Teilen reduziert werden.

Die so erhaltene Mischung aus (m1) und (m3) wird kurz vor Beginn der Polymerisation den Monomeren (m2) und gegebenenfalls (m4) zugemischt, wobei auch die Zumischung der Monomeren (m2) und (m4) zum Gemisch aus (m1)/(m3) möglich ist. Im allgemeinen erfolgt die Zugabe der Polymerisationshilfsstoffe, wie Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsregler MR parallel zur Zugabe der Monomeren (m2) und (m4), die Polymerisationshilfsstoffe können jedoch auch in einem nachgeschalteten Schritt zugegeben werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das flüssige Maleinsäureanhydrid direkt in das flüssige Gemisch der übrigen Monomeren (m1), (m2) und gegebenenfalls (m4) unter Rühren eingemischt. Die Mischungsverhältnisse betragen (m1) + (m2) + (m4) zu (m3) im allgemeinen zwischen 75/1 und 75/25 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 75/5 und 75/20 Gew.-Teilen, wobei die Mischungen ebenfalls unter weitgehendem Sauerstoffausschluß lagerstabil sind. Dabei beträgt die Temperatur des flüssigen Maleinsäureanhydrids (m3) wiederum bevorzugt zwischen 55 und 80 Grad C, besonders bevorzugt zwischen 55 und 65 Grad C, während das flüssige Gemisch der übrigen Monomeren im allgemeinen Temperaturen zwischen 0 und 60 Grad C aufweist. In der Regel werden die Polymerisationshilfsstoffe, wie insbesondere Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsregler MR, dem Monomerengemisch aus (m1), (m2) und gegebenenfalls (m4) vor der Zugabe des Maleinsäureanhydrids (m3) zugegeben. In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung können die Polymerisationshilfsstoffe auch nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids (m3) zugemischt werden. Vorteilhaft wird mit der Polymerisation der Monomeren unmittelbar nach der Zugabe des Maleinsäureanhydrids oder der Polymerisationshilfsstoffe begonnen.

Die Zugabe des Maleinsäureanhydrids (m3) zum Monomeren (m1) bzw. zum Monomerengemisch aus (m1), (m2) und gegebenenfalls (m4) erfolgt vorteilhaft in Abwesenheit von Luftsauerstoff, der beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums oder durch Verdrängen mit Inertgasen, wie Stickstoff oder Argon, entfernt wird, um Nebenreaktionen des Maleinsäureanhydrids zu vermeiden.

Die Herstellung der Terpolymerisate TP erfolgt nach den bekannten Verfahren zur Substanzpolymerisation α , β -ungesättigter Verbindungen, insbesondere durch radikalische Polymerisation. Die Polymerisation wird in an sich bekannter Weise durch radikalbildende Polymerisationsinitiatoren PI ausgelöst, läßt sich aber auch mit geringerer Polymerisationsgeschwindigkeit rein thermisch durchführen. In der Regel genügt eine einmalige Zugabe des Polymerisationsinitiators PI vor Beginn der Polymerisation, wobei der Polymerisationsinitiator PI so gewählt wird, daß bei den Polymerisationsbedingungen bis zum Abschluß der Polymerisation eine ausreichende Radikalbildung erfolgt. Beispielhaft für Polymerisationsinitiatoren PI seien genannt: Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), Redox-Systeme, wie beispielsweise

die Kombination von tertiären Aminen mit Peroxiden oder bevorzugt Peroxide (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 386ff, J. Wiley, New York, 1978). Beispiele geeigneter Peroxid-Polymerisationsinitiatoren sind Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperisononanoat oder, Dicyclohexylperoxidicarbonat oder Dibenzoylperoxid. Man kann auch die Polymerisation mit einem Gemisch verschiedener Polymerisationsinitiatoren unterschiedlicher Halbwertszeit durchführen, beispielsweise Dilauroylperoxid und tert.-Butylperisononanoat, um den Radikalstrom im Verlauf der Polymerisation sowie bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen konstant zu halten. Die eingesetzten Mengen an Polymerisationsinitiator PI liegen im allgemeinen bei 0,01 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch.

Die Einstellung der Molekulargewichte der Copolymerisate CP erfolgt durch Polymerisation des Monomergemischs in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern MR, wie insbesondere von den dafür bekannten Mercaptanen, wie beispielsweise n-Butylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan, wobei die Molekulargewichtsregler im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-% auf das Monomergemisch eingesetzt werden (vgl. beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, Seite 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 296ff, J. Wiley, New York, 1978). Die solchermäßen eingestellten mittleren Molekulargewichte M_w der Copolymerisate CP liegen im allgemeinen zwischen 10^4 und 5×10^5 Dalton, vorzugsweise zwischen 3×10^4 und $2,5 \times 10^5$ Dalton, entsprechend reduzierten Viskositäten η_{sp}/C , gemessen nach DIN 51 562 in Chloroform, von 10 bis 150 ml g^{-1} , vorzugsweise von 15 bis 100 ml g^{-1} , bezogen auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard (zur Bestimmung der mittleren Molekulargewichte M_w vgl. beispielsweise H.F. Mark et al, Encyclopedia of Chemical Science and Technology, Vol. 10, Seiten 1 bis 19, J. Wiley, New York, 1978).

Weiterhin können die Monomermischungen M neben den Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsreglern MR weitere Additive, wie beispielsweise UV-Absorber, Antioxidantien, Farbstoffe oder Pigmente sowie Entformungshilfsmittel in Anteilen von bis zu 10 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Monomeren enthalten. Die Herstellung der Copolymerisate CP aus den Monomermischungen erfolgt vorzugsweise per Substanzpolymerisation, besonders vorzugsweise in geeigneten Polymerisationskammern herkömmlicher Bauart. Im allgemeinen werden die Polymerisationskammern während der Polymerisation im Wasserbad bei Temperaturen zwischen 20 und 100 Grad C und/oder im Luftstrom bei Temperaturen zwischen 20 und 150 Grad C temperiert, um einen gleichmäßigen Radikalstrom aus dem Zerfall des Polymerisationsinitiators aufrechtzuerhalten.

Nach Abschluß der Polymerisation, die zu Monomerumsätzen von mindestens 95%, vorzugsweise mindestens 97% geführt wird, wird das Copolymerisat CP als Block der Polymerisationskammer entnommen, gemahlen und einer entgasenden Extrusion mit anschließender

Granulation unterworfen. Das resultierende Granulat aus Copolymerisat CP ist hochtransparent, farblos und weist im allgemeinen Restmonomergehalte von weniger als 2 Gew.-% bezogen auf die eingesetzten Monomeren auf.

Die Copolymerisate CP lassen sich bei Abwesenheit von Farbstoffen oder Pigmenten beispielsweise thermoplastisch zu glasklaren, farblosen Formkörpern verarbeiten, die Vicat-Erweichungstemperaturen VET nach DIN 53460 von etwa 100 bis 160 Grad C, vorzugsweise 120 bis 150 Grad C aufweisen.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Die Handhabung des bei Raumtemperatur festen Maleinsäureanhydrids (m3), das technisch in der Regel in Plätzchenform anfällt und im allgemeinen hohe Anteile an Feinstäuben enthält, ist nur unter großen Sicherheitsvorkehrungen möglich. Zum zweiten ist der Auflösungsvorgang der Maleinsäureanhydrid(m3)-Plätzchen in den übrigen Monomeren mit hohem Zeitaufwand verbunden. Der Einsatz von flüssigem Maleinsäureanhydrid (m3) löst diese Probleme in vorteilhafter Weise: zum einen treten beim Einmischen keine Feinstäube mehr auf, flüssiges Maleinsäureanhydrid ist kommerziell erhältlich, zum anderen geht das flüssige Maleinsäureanhydrid im Monomeren (m1) bzw. im Monomergemisch aus (m1), (m2) und gegebenenfalls (m4) sofort in Lösung. Die resultierenden Lösungen sind in den angegebenen Mischungsverhältnissen im allgemeinen lagerstabil, im Falle der Mischungen (m1)/(m3) sogar über mehrere Monate hinweg. Während der Lagerung wird kein Auskristallisieren des Maleinsäureanhydrids beobachtet.

Der Einsatz von Monomermischungen (m1)/(m3) als Stammlösung mit vergleichsweise hoher Konzentration an Maleinsäureanhydrid (m3) läßt das erfindungsgemäße Verfahren prädestiniert für die Herstellung von Copolymerisaten CP mit hohen Anteilen an Maleinsäureanhydrid (m3) werden.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Abwesenheit von Farbstoffen oder Pigmenten hergestellten Copolymerisate CP sind von hoher Transparenz und weisen praktisch keinen Farbstich auf, beides Probleme bei der Herstellung solcher Copolymerisate CP mit festem Maleinsäureanhydrid (m3).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen.

BEISPIELE

Beispiel 1

Herstellung der Monomermischung M1

400 g Maleinsäureanhydrid, das eine Temperatur von 60 Grad C aufweist und damit im flüssigen Aggregatzustand befindlich ist, werden in 3000 g Methylmethacrylat eingetragen. Es entsteht eine stabile klare Lösung, die über mehrere Wochen lagerstabil ist. Optimal kann dieser Vorgang unter Rührung erfolgen.

Anschließend werden 600 g Styrol, 1,68 g Dilauroylperoxid und 0,4 g tert.-Butylperisononanoat als Polymerisationsinitiatoren, 6,7 g 2-Mercaptoethanol als Molekulargewichtsregler sowie 4 g 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol als UV-Absorber und 4 g Palmitinsäure als Entformungshilfsmittel zugefügt.

Herstellung des Terpolymerisats TP1 aus der gemäß
Beispiel 1 hergestellten Monomermischung M1

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Monomermischung M1 wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 6 Stunden bei 60 Grad C polymerisiert, wonach die Wasserbadtemperatur auf 50 Grad C reduziert und weitere 20 Stunden bei 50 Grad C polymerisiert wird.

Nach etwa 25 Stunden erreicht das Polymerisationsgemisch mit 144 Grad C seine Maximaltemperatur.

Nach Entfernung der Polymerisationskammer wird das solchermaßen hergestellte Copolymerisat CP1 noch 12 Stunden bei 120 Grad C im Luftschrank getempert. Das resultierende Polymerisat CP1 ist farblos und klar. Es weist einen Gelbwert nach DIN 5033/5036 von 23 und eine Lichttransmission nach DIN 5033/5036 von 90,9% auf. Die Vicat-Erweichungstemperatur von TP1 nach DIN 53460 beträgt 121 Grad C, die reduzierte Viskosität nach DIN 51562 59 mlg^{-1} entsprechend einem mittleren Molekulargewicht von etwa $M_w = 130\,000$ Dalton (bezogen auf Polymethylmethacrylat).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP durch Substanzpolymerisation von Monomergemischen M bestehend aus den Monomereinheiten:

- (m1) 50 bis 90 Gew.-% Alkylmethacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,
- (m2) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Vinylaromaten,
- (m3) 1 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, sowie gegebenenfalls,
- (m4) 0 bis 5 Gew.-% Alkylacrylat mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Esterrest,

wobei die Summe der Monomereinheiten (m1), (m2), (m3) und gegebenenfalls (m4) 100 Gew.-% ausmacht,

in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsreglern MR, dadurch gekennzeichnet,

daß das Maleinsäureanhydrid (m3) vor der Polymerisation im flüssigen Aggregatzustand den anderen Monomeren zugegeben wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Maleinsäureanhydrid (m3) in einer ersten Stufe mit dem Alkylmethacrylat (m1) in Gewichtsverhältnissen (m1)/(m3) zwischen 75/1 und 75/25 Gew.-Teilen vorgemischt wird und die resultierende Mischung in einer zweiten Stufe vor der Polymerisation den restlichen Monomeren (m2) und gegebenenfalls (m4) zugemischt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Maleinsäureanhydrid (m3) mit einer Temperatur von 55 bis 80 Grad C unter Inertgasatmosphäre zugemischt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsinitiatoren PI und Molekulargewichtsregler MR erst nach der Herstellung des Monomergemischs aus den Monomereinheiten (m1), (m2), (m3) und gegebenenfalls

(m4) zugegeben werden.

5. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in der ersten Stufe hergestellte Monomergemisch (m1)/(m3) vor dem Zuzumischen zu den Monomeren (m2) und gegebenenfalls (m4) zwischengelagert wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente (m1) Methylmethacrylat ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkomponente (m2) Styrol und/oder α -Methylstyrol ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomergemisch 60 bis 85 Gew.-% Methylmethacrylat als Monomerkomponente (m1) enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten CP gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere (m4) in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.-% im Monomergemisch M anwesend ist.

- Leerseite -